



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C07D 201/08</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/22974</b> (43) Date de publication internationale: 1er août 1996 (01.08.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00102 (22) Date de dépôt international: 22 janvier 1996 (22.01.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/01183                      27 janvier 1995 (27.01.95)                      FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COTTING, Marie-Christine [FR/FR]; 204, avenue Franklin-Roosevelt, F-69500 Bron (FR). GILBERT, Laurent [FR/FR]; 354, rue André-Philip, F-69007 Lyon (FR). LAURAIN, Nathalie [FR/FR]; 68, rue du Dauphiné, F-69003 Lyon (FR). NEDEZ, Christophe [FR/FR]; 48, rue de Prony, F-92600 Asnières-sur-Seine (FR). (74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).	(81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, KR, RU, SG, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PREPARING LACTAM (54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAME (57) Abstract <p>A method for preparing lactam by means of a vapour phase reaction between an aliphatic aminonitrile and water in the presence of a solid catalyst, wherein the catalyst is an alumina having a specific surface area of at least 10 m<sup>2</sup>/g, as determined by the Brunauer-Emmett-Teller method. Aliphatic lactams, such as epsilon-caprolactam in particular, are basic compounds for preparing polyamides (polyamide 6 from caprolactam).</p> (57) Abrégé <p>La présente invention consiste en un procédé de préparation de lactame par réaction en phase vapeur d'un aminonitrile aliphatique avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est une alumine ayant une surface spécifique mesurée par la méthode BET supérieure ou égale à 10 m<sup>2</sup>/g. Les lactames aliphatiques, tels que notamment l'épsilon-caprolactame, sont des composés de base pour la préparation des polyamides (polyamide 6 à partir du caprolactame).</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAME**

La présente invention concerne la préparation de lactame par hydrolyse cyclisante d'aminonitrile correspondant.

5 Les lactames aliphatiques, tels que notamment l'épsilon-caprolactame, sont des composés de base pour la préparation des polyamides (polyamide 6 à partir du caprolactame).

Un des moyens connus de préparer ces lactames consiste à effectuer une hydrolyse cyclisante des aminonitriles correspondants, plus particulièrement des aminonitriles aliphatiques non ramifiés, par passage en phase vapeur avec de l'eau sur un catalyseur solide.

Ainsi le brevet US 2 357 484 décrit un procédé de préparation en phase vapeur de lactame, consistant à faire passer un mélange d'eau et d'aminonitrile sur un catalyseur de déshydratation, tel qu'alumine activée, gel de silice ou acide borophosphorique.

15 Le brevet US 4 628 085 a proposé un procédé de préparation de lactames en phase vapeur, consistant à mettre en contact un aminonitrile aliphatique ou aromatique et de l'eau avec un catalyseur à base de silice, sous forme de particules sphériques ayant une surface BET supérieure à 250m<sup>2</sup>/g et un diamètre moyen de pores inférieur à 20 nm, et généralement en présence d'hydrogène et d'ammoniac.

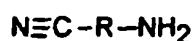
20 Les catalyseurs utilisés dans les procédés de l'art antérieur peuvent permettre le cas échéant d'obtenir de bonnes sélectivités en lactame. Par contre, leur désactivation peut également être rapide, ce qui constitue un très gros handicap pour une mise en oeuvre industrielle desdits procédés.

En outre, le procédé selon US 4 628 085 met en oeuvre un mélange réactionnel très complexe, nécessitant en fin de réaction des opérations de séparation et des recyclages qui compliquent beaucoup ledit procédé.

La présente invention propose de nouveaux catalyseurs alumines qui, tout en conduisant à une bonne sélectivité de la réaction de transformation des aminonitriles en lactames, ont une grande durée de vie et nécessitent donc une régénération moins fréquente.

Plus précisément, l'invention consiste en un procédé de préparation de lactame par réaction en phase vapeur d'un aminonitrile aliphatique de formule générale (I) :

35



(I)

dans laquelle R représente un radical alkylène ayant de 3 à 12 atomes de carbone, avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est une alumine ayant une surface spécifique mesurée par la méthode BET supérieure ou égale à 10 m<sup>2</sup>/g.

- 5 De préférence l'alumine mise en oeuvre dans le procédé de l'invention a une surface spécifique égale ou inférieure à 500 m<sup>2</sup>/g.

Parmi les aminonitriles de formule (I) les plus importants sont ceux qui conduisent aux lactames servant de matière première pour la préparation des polyamides 4, 5, 6 et 10, c'est-à-dire ceux dans la formule desquels le symbole R représente un radical alkylène linéaire ayant 3, 4, 5 ou 9 atomes de carbone.

Le composé de formule (I) préféré est l'amino-6 capronitrile (ou epsilon-capronitrile), qui conduit au caprolactame dont la polymérisation fournit le polyamide 6.

- 15 Les aluminas qui peuvent être utilisées dans le présent procédé sont tout d'abord les aluminas ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 10 m<sup>2</sup>/g et inférieure ou égale à 280 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'un volume des pores de diamètre supérieur à 500 angstroms supérieur ou égal à 10 ml/100 g.

La surface spécifique BET est la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode 20 BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938).

- Le volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å représente le volume cumulé créé par tous les pores de taille supérieure à un diamètre de 500 Å. Ce volume est mesuré par la technique de la pénétration du mercure, dans laquelle on applique la loi 25 de Kelvin.

De préférence, les aluminas de cette première famille présentent un volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å supérieur ou égal à 20 ml/100 g et encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 30 ml/100 g.

- De préférence également les aluminas de cette première famille présentent une 30 surface spécifique supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g.

Les aluminas qui peuvent être utilisées dans le présent procédé sont aussi les aluminas ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g et inférieure ou égale à 280 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'un volume des pores de diamètre supérieur à 70 angstroms supérieur ou égal à 30 ml/100 g.

- 35 De préférence, les aluminas de cette deuxième famille présentent un volume des pores de diamètre supérieur à 70 Å supérieur ou égal à 45 ml/100 g.

De préférence également les aluminas de cette deuxième famille présentent une surface spécifique supérieure ou égale à 80 m<sup>2</sup>/g.

Les alumines qui peuvent être utilisées dans le présent procédé sont également les alumines ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 280 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'un volume poreux total supérieur ou égal à 15 ml/100 g.

- De préférence, les alumines de cette troisième famille présentent un volume poreux total supérieur ou égal à 22 ml/100 g et encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 30 ml/100 g.

Les alumines sont aussi caractérisées par leur acidité.

Cette acidité peut être mesurée par le test d'isomérisation du butène-1 en butène-2.

- Ce test est basé sur la réaction d'isomérisation du butène-1 en un mélange de cis-butène-2 et trans-butène-2 à une température T (T = 400°C dans le cas présent).

La réaction d'isomérisation est un équilibre thermodynamique. On peut définir deux constantes :

- la constante d'équilibre théorique K<sub>th</sub>(T) déterminée par le calcul :

15

$$K_{th}(T) = \frac{[\text{cis-butène-2}]_{eq} + [\text{trans-butène-2}]_{eq}}{[\text{butène-1}]_{eq} + [\text{cis-butène-2}]_{eq} + [\text{trans-butène-2}]_{eq}}$$

où [butène]<sub>eq</sub> représente la concentration de chacun des isomères en équilibre à la température T ;

- la constante d'équilibre réelle K(T) déterminée par le résultat des mesures :

20

$$K(T) = \frac{[\text{cis-butène-2}] + [\text{trans-butène-2}]}{[\text{butène-1}] + [\text{cis-butène-2}] + [\text{trans-butène-2}]}$$

- où [butène] représente la concentration de chacun des isomères en sortie du réacteur à la température T.

25

Le pouvoir isomérisant A des alumines est défini par l'activité par rapport à l'équilibre :

$$A(T) = \frac{K(T)}{K_{th}(T)} \times 100$$

30

- En pratique le test est réalisé dans un réacteur phase vapeur fonctionnant en mode pulsé, dans lequel on introduit 500 mg d'alumine broyée (particules comprises entre 400 et 500 µm). L'alumine est conditionnée pendant 2 heures à 250°C sous courant d'hélium avec un débit de 2,5 litre/heure. Puis l'alumine est portée à une température de 400°C et on injecte en amont de celle-ci 1 millilitre de butène-1 dans le flux d'hélium. L'analyse des gaz de sortie est réalisée par chromatographie en phase

35

gazeuse et permet de mesurer les quantités de butène-1 et de butène-2 cis et trans récupérées.

Ce pouvoir isomérisant A est corrigé du pouvoir isomérisant obtenu dans les mêmes conditions avec le réacteur vide. Le pouvoir isomérisant corrigé  $A_c$  représente

5 l'acidité desdites alumines

Lorsque la teneur en métal alcalin ou alcalino-terreux présent dans l'alumine est inférieure à 60 mmol par 100 g d'alumine, plus la valeur de  $A_c$  est élevée, plus l'alumine est acide.

Généralement les alumines sont obtenues par déshydratation de gibbsite, de

10 bayerite, de nordstrandite ou de leurs différents mélanges. On peut se référer par exemple à l'encyclopédie KIRK-OTHMER, volume 2, pages 291-297.

On peut préparer les alumines mises en oeuvre dans le présent procédé par mise en contact d'une alumine hydratée, sous forme finement divisée, avec un courant de

15 gaz chaud à une température comprise entre 400°C et 1000°C, puis maintien du contact entre l'hydrate et les gaz pendant une durée allant d'une fraction de seconde jusqu'à 10 secondes et enfin séparation de l'alumine partiellement déshydratée et des gaz chauds. On peut notamment se référer au procédé décrit dans le brevet américain US 2 915 365.

On peut également procéder à l'autoclavage d'agglomérés des alumines obtenues

20 précédemment, en milieu aqueux, éventuellement en présence d'acide, à une température supérieure à 100°C et de préférence comprise entre 150°C et 250°C, pendant une durée de préférence comprise entre 1 et 20 heures, puis à leur séchage et leur calcination.

La température de calcination est réglée de telle façon que l'on obtienne des

25 surfaces spécifiques et des volumes poreux situés dans les zones de valeurs indiquées précédemment.

En raison de leurs principaux procédés de fabrication, les alumines mises en oeuvre dans le présent procédé contiennent le plus souvent du sodium, dont la teneur est habituellement exprimée en poids de  $Na_2O$  par rapport au poids de l'alumine.

Le catalyseur peut être mis en oeuvre sous diverses formes telles que poudre,

30 billes, concassés, extrudés, pastilles, la mise en forme pouvant éventuellement être réalisée à l'aide d'un liant.

Il peut s'agir tout d'abord de billes d'alumine issues d'une mise en forme par oil-drop (ou coagulation en gouttes). Ce type de billes peut par exemple être préparé par

35 un procédé selon l'enseignement des brevets EP-A-0 015 801 ou EP-A-0 097 539. Le contrôle de la porosité peut être réalisé en particulier, selon le procédé décrit dans le brevet EP-A-0 097 539, par coagulation en gouttes d'une suspension ou d'une dispersion aqueuse d'alumine ou d'une solution d'un sel basique d'aluminium se

présentant sous la forme d'une émulsion constituée d'une phase organique, d'une phase aqueuse et d'un agent de surface ou d'un émulsionnant. Ladite phase organique peut en particulier être un hydrocarbure.

5 Il peut également s'agir de concassés d'alumine. Ces concassés peuvent être issus du concassage de tout type de matière à base d'alumine telle que, par exemple, des billes obtenues par tous types de procédé (oil-drop, drageoir ou tambour tournant) ou des extrudés. Le contrôle de la porosité de ces concassés se fait par le choix de la matière à base d'alumine que l'on concasse pour les obtenir.

10 Il peut aussi s'agir d'extrudés alumine. Ceux-ci peuvent être obtenus par malaxage, puis extrusion d'une matière à base d'alumine, ladite matière pouvant être issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite ou de la précipitation d'un gel d'alumine. Le contrôle de la porosité de ces extrudés peut être réalisé par le choix de l'alumine mise en oeuvre et par les conditions de préparation de cette alumine ou par les  
15 conditions de malaxage de cette alumine avant extrusion. L'alumine peut ainsi être mélangée lors du malaxage à des porogènes. A titre d'exemple, les extrudés peuvent être préparés par le procédé décrit dans le brevet US 3 856 708.

Il peut dans certain cas être avantageux qu'au moins une partie du volume libre du réacteur soit occupé par un solide inerte, tel que par exemple du quartz, afin de  
20 favoriser la vaporisation et la dispersion des réactifs.

La réaction d'hydrolyse cyclisante nécessite la présence d'eau. Le rapport molaire entre l'eau et l'aminonitrile engagés se situe habituellement entre 0,5 et 50 et de préférence entre 1 et 20. La valeur supérieure de ce rapport n'est pas critique pour l'invention, mais des rapports plus élevés n'ont guère d'intérêt pour des questions  
25 économiques.

L'aminonitrile et l'eau peuvent être engagés sous forme de leurs mélanges à l'état de vapeurs ou être introduits séparément dans le réacteur. On peut réaliser une prévaporisation des réactifs qui circulent ensuite dans une chambre de mélange.

On peut sans inconvénient utiliser tout gaz inerte comme vecteur, tel que l'azote, l'hélium ou l'argon.  
30

La température à laquelle est mis en oeuvre le procédé de l'invention doit être suffisante pour que les réactifs soient bien à l'état de vapeurs. Elle se situe généralement entre 200°C et 450°C et de préférence entre 250°C et 400°C.

Le temps de contact entre l'aminonitrile et le catalyseur n'est pas critique. Il peut  
35 varier selon l'appareillage utilisé notamment. Ce temps de contact se situe de préférence entre 0,5 à 200 secondes et encore plus préférentiellement entre 1 et 100 secondes.

La pression n'est pas un paramètre critique du procédé. Ainsi on peut opérer sous des pressions de  $10^{-3}$  bar à 200 bar. De préférence, on mettra en œuvre le procédé sous une pression de 0,1 à 20 bar.

Il n'est pas exclu d'utiliser un solvant inerte dans les conditions réactionnelles, tel que par exemple un alcane, un cycloalcane, un hydrocarbure aromatique ou l'un de ces hydrocarbures précédents halogéné, et d'avoir ainsi une phase liquide dans le flux réactionnel.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

10

#### **EXEMPLES 1 A 4**

Dans un réacteur cylindrique de 20 ml en verre Pyrex, disposé verticalement et muni de moyens de chauffage, d'ouvertures pour l'arrivée et la sortie des flux gazeux et d'un système d'injection des réactifs, on charge successivement 10 ml de quartz, 1 ml du catalyseur sous forme de poudre de 0,8 à 1,25 micromètre (nature du catalyseur indiquée dans le tableau 1 ci-après) et à nouveau 10 ml de quartz.

Le réacteur ainsi chargé est chauffé à 400°C sous courant d'air (avec un débit de 1,5 litre/heure) pendant 2 heures. Ensuite le réacteur est refroidi à 320°C (température de réaction choisie) et mis sous courant d'azote (débit de 1 litre/heure).

On injecte alors, à l'aide d'une pompe, un mélange d'aminocapro-nitrile (ACN) et d'eau (rapport pondéral 50/50, soit un rapport molaire eau/ACN de 6,2). La vitesse d'injection du mélange est de 1,2 ml/h.

A la sortie du réacteur, les vapeurs sont condensées dans un piège en verre à température ambiante, sur une durée de 2 heures.

Le mélange réactionnel final est dosé en chromatographie en phase vapeur.

On détermine le taux de transformation (TT) de l'aminocapro-nitrile, le rendement (RT) en caprolactame (CPL) par rapport à l'aminocapro-nitrile transformé et l'activité du catalyseur sur 2 heures de réaction, mesurée en grammes de caprolactame formé par millilitre de lit catalytique et par heure.



Les alumines utilisées comme catalyseurs présentent les caractéristiques suivantes :

- Alumine 7 : - acidité  $A_C$  (400°C) = 62 %
  - surface spécifique (SS) = 81 m<sup>2</sup>/g
  - 0,0714 % de Na<sub>2</sub>O
  - volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å : 27 ml/100 g.
- Alumine 6 : - acidité  $A_C$  (400°C) = 65 %
  - SS = 244 m<sup>2</sup>/g
  - 0,0730 % de Na<sub>2</sub>O
  - volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å : 12 ml/100 g.
- Alumine 16 : - acidité  $A_C$  (400°C) = 65 %
  - SS = 314 m<sup>2</sup>/g
  - 0,3640 % de Na<sub>2</sub>O
  - volume poreux total : 40 ml/100 g
- Alumine 10 : - acidité  $A_C$  (400°C) = 99 %
  - SS = 217 m<sup>2</sup>/g
  - 0,0030 % de Na<sub>2</sub>O
  - volume des pores de diamètre supérieur à 70 Å : 45 ml/100 g.

Le tableau 1 ci-après rassemble les résultats obtenus.

Exemples	Catalyseur	TT % ACN	RT % CPL	Activité
Exemple 1	alumine 7	84,2	88,3	0,46
Exemple 2	alumine 6	96,0	90,0	0,53
Exemple 3	alumine 16	96,0	88,0	0,66
Exemple 4	alumine 10	92,6	95,8	0,68

**Tableau 1**

## EXEMPLES 5 A 7

On répète les exemples 1 à 3, en suivant l'évolution de l'activité des différents catalyseurs sur des durées allant jusqu'à 32 heures.

Le tableau 2 ci-après rassemble les valeurs de l'activité pour chaque catalyseur et pour des durées croissantes de réaction.

On peut observer que les alumines mises en oeuvre ne perdent pas leur activité catalytique sur une durée d'au moins 32 heures.

Exemples	Catalyseur Alumine	Activité du catalyseur pour des durées de						
		4 h	6 h	8 h	10 h	25 h	30 h	32 h
Exemple 5	Alumine 7	0,45	0,49	0,47	0,45	0,52	0,48	0,47
Exemple 6	Alumine 6	0,47	0,54	0,58	0,59	0,73	0,73	0,72
Exemple 7	Alumine 16	0,75	0,77	0,77	0,78	0,75	0,75	0,75

**Tableau 2****5 EXEMPLES 8 A 21 ET ESSAI COMPARATIF 1**

Dans un réacteur cylindrique de 20 ml en verre Pyrex, disposé verticalement et muni de moyens de chauffage, d'ouvertures pour l'arrivée et la sortie des flux gazeux et d'un système d'injection des réactifs, on charge successivement 2 ml de quartz, 5 ml du catalyseur de granulométrie variant de 1 mm à 5 mm et à nouveau 5 ml de quartz.

Le réacteur ainsi chargé est chauffé à 350°C sous courant d'azote (avec un débit de 5,2 litres/heure) pendant 2 heures. Ensuite le réacteur est refroidi à 250°C (température de réaction choisie) et mis sous courant d'azote (débit de 5,2 litres/heure).

On injecte alors, à l'aide d'une pompe, un mélange d'aminocapro-nitrile (ACN) et d'eau (rapport molaire eau/ACN de 2,9). La vitesse d'injection du mélange liquide est de 14 g/h.

A la sortie du réacteur, les vapeurs sont condensées dans un piège en verre à température ambiante, sur une durée de 2 heures.

Le mélange réactionnel final est dosé en chromatographie en phase vapeur.

On détermine le taux de transformation (TT) de l'aminocapro-nitrile, le rendement (RT) en caprolactame (CPL) par rapport à l'aminocapro-nitrile transformé et l'activité du catalyseur sur 2 heures de réaction, mesurée en grammes de caprolactame formé par gramme de catalyseur et par heure (activité a) et en grammes de caprolactame formé par millilitre de lit catalytique et par heure (activité b).

Le taux de transformation de l'ACN varie de 25 % à 40 % dans les différents essais et le rendement RT en CPL est supérieur à 90 % pour les exemples 8 à 20 et est de 15 % pour l'essai comparatif 1.

Les caractéristiques des aluminés utilisées comme catalyseurs (surface spécifique = SS, volume poreux total = VPT, volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å = V500 Å, volume des pores de diamètre supérieur à 70 Å = V70 Å) et les valeurs des activités a et b de ces différentes aluminés sont indiquées dans le tableau 3 ci-après.

Ex mples	Alumine	SS m <sup>2</sup> /g	VPT ml/100g	V70A ml/100g	V500A ml/100g	A <sub>C</sub> %	Activité a	Activité b
Exemple 8	alumine 1	139	117	116	50	93	2,06	0,79
Exemple 9	alumine 2	192	95	81	52	92	1,68	0,73
Exemple 10	alumine 3	190	72	65	31	92	1,32	0,66
Exemple 11	alumine 4	171	86	80	40	92	1,47	0,73
Exemple 12	alumine 5	333	55	31	20	56	0,97	0,59
Exemple 13	alumine 6	244	56	23	12	65	0,89	0,63
Exemple 14	alumine 7	81	68	66	27	62	0,86	0,44
Exemple 15	alumine 8	170	108	105	45	93	1,12	0,50
Exemple 16	alumine 9	115	72	69	29	70	1,09	0,45
Exemple 17	alumine 10	217	55	45	2	99	1,10	0,65
Exemple 18	alumine 11	191	60	58	1,5	98	0,98	0,59
Exemple 19	alumine 12	352	43	17	8	84	0,91	0,59
Exemple 20	alumine 13	408	37	14	7	100	0,84	0,68
Exemple 21	alumine 14	350	43	15	6	28	0,87	0,65
Essai comparatif	alumine 15	7,5	52	52	52	8	0,19	0,13

Tableau 3

**EXEMPLES 22 A 28**

Dans le réacteur décrit pour les exemples précédents, on charge successivement 3 ml de quartz, 2 ml du catalyseur de granulométrie variant de 1 mm à 5 mm et à nouveau 5 ml de quartz.

Le réacteur ainsi chargé est chauffé à 350°C sous courant d'azote (avec un débit de 5,2 litres/heure) pendant 2 heures. Ensuite le réacteur est maintenu à 350°C (température de réaction choisie) et mis sous courant d'azote (débit de 5,2 litres/heure).

On injecte alors, à l'aide d'une pompe, un mélange d'aminocapronitrile (ACN) et d'eau (rapport molaire eau/ACN de 1,1). La vitesse d'injection du mélange liquide est de 11 g/h.

A la sortie du réacteur, les vapeurs sont condensées dans un piège en verre à température ambiante, sur une durée indiquée dans le tableau 4 ci-après.

Le mélange réactionnel final est dosé en chromatographie en phase vapeur.

On détermine le taux de transformation (TT) de l'aminocapronitrile, le rendement (RT) en caprolactame (CPL) par rapport à l'aminocapronitrile transformé et l'activité du catalyseur sur la durée de réaction, mesurée en grammes de caprolactame formé par gramme de catalyseur et par heure (activité a) et en grammes de caprolactame formé par millilitre de lit catalytique et par heure (activité b).

Le taux de transformation de l'ACN est indiqué dans le tableau 4 et le rendement RT en CPL est supérieur à 90 % pour les exemples 22 à 28.

Les valeurs des activités a et b de ces différentes alumines sont indiquées dans le tableau 4.

Exemples	Alumine	Activité a	Activité b	TT % ACN	Durée du test
Exemple 22	Alumine 1	8,1	3,0	66	52 h
Exemple 23	Alumine 2	7,0	2,9	65	52 h
Exemple 24	Alumine 4	5,4	2,7	59	49 h
Exemple 25	Alumine 6	4,5	2,6	56	48 h
Exemple 26	Alumine 7	3,3	2,0	44	69 h
Exemple 27	Alumine 10	4,7	2,7	59	48 h
Exemple 28	Alumine 12	3,6	2,6	54	48 h

**Tableau 4**

**REVENDICATIONS**

1) Procédé de préparation de lactame par réaction en phase vapeur d'un aminonitrile aliphatique de formule générale (I) :

5



10 dans laquelle R représente un radical alkylène ayant de 3 à 12 atomes de carbone, avec de l'eau, en présence d'un catalyseur solide, caractérisé en ce que le catalyseur est une alumine ayant une surface spécifique mesurée par la méthode BET supérieure ou égale à 10 m<sup>2</sup>/g.

15 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les aluminés ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 10 m<sup>2</sup>/g et inférieure ou égale à 280 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'un volume des pores de diamètre supérieur à 500 angstroms supérieur ou égal à 10 ml/100 g.

20 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les aluminés présentant un volume des pores de diamètre supérieur à 500 Å supérieur ou égal à 20 ml/100 g et plus préférentiellement supérieur ou égal à 30 ml/100 g.

25 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les aluminés présentant une surface spécifique supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g.

30 5) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les aluminés ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g et inférieure ou égale à 280 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'un volume des pores de diamètre supérieur à 70 angstroms supérieur ou égal à 30 ml/100 g.

6) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 5, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les aluminés présentant un volume des pores de diamètre supérieur à 70 Å supérieur ou égal à 45 ml/100 g.

7) Procédé selon l'une des revendications 1, 5 et 6, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les aluminés présentant une surface spécifique supérieure ou égale à 80 m<sup>2</sup>/g.

5 8) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les aluminés ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 280 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'un volume poreux total supérieur ou égal à 15 ml/100 g.

10 9) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 8, caractérisé en ce que l'alumine utilisée est choisie parmi les aluminés présentant un volume poreux total supérieur ou égal à 22 ml/100 g et préférentiellement supérieur ou égal à 30 ml/100 g.

15 10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'aminonitrile de formule (I) est l'aminocapro-nitrile.

11) Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'eau et l'aminonitrile engagés se situe entre 0,5 et 50 et de préférence entre 1 et 20.

20 12) Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la température à laquelle il est mis en oeuvre se situe entre 200°C et 450°C et de préférence entre 250°C et 400°C.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07D201/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,2 357 484 (E.L. MARTIN) 5 September 1944 cited in the application see examples 1-4 ---	1-12
A,P	EP,A,0 659 741 (RHÔNE-POULENC CHIMIE) 28 June 1995 see example 4 ---	1-12
A	EP,A,0 015 801 (RHÔNE-POULENC INDUSTRIES) 17 September 1980 cited in the application see claim 32 ---	1-12
A	EP,A,0 097 539 (RHÔNE-POULENC SPÉCIALITÉS CHIMIQUES) 4 January 1984 cited in the application see claim 32 ---	1-12
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 1996

Date of mailing of the international search report

20.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Frelon, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00102

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 625 023 (F. MARES ET AL.) 25 November 1986 see claim 1 ---	1-12
A	US,A,4 628 085 (F. MARES ET AL) 9 December 1986 cited in the application see abstract ---	1-12
A	FR,A,2 029 540 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 23 October 1970 see claims ---	1-12
A	FR,A,1 166 597 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 13 November 1958 see the whole document ---	1-12
A,P	DE,A,43 39 648 (BASF A.G.) 24 May 1995 see page 3, line 19-20 -----	1-12



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00102

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2357484	05-09-44	NONE	
EP-A-659741	28-06-95	FR-A- 2714379	30-06-95
		CA-A- 2138884	24-06-95
		CN-A- 1107841	06-09-95
		JP-A- 8034772	06-02-96
		US-A- 5493021	20-02-96
EP-A-15801	17-09-80	FR-A- 2449474	19-09-80
		CA-A- 1132963	05-10-82
		JP-C- 1458777	28-09-88
		JP-A- 55116623	08-09-80
		JP-B- 60049135	31-10-85
		US-A- 4315839	16-02-82
EP-A-97539	04-01-84	FR-A- 2527197	25-11-83
		CA-A- 1187861	28-05-85
		JP-C- 1606965	13-06-91
		JP-B- 2033650	30-07-90
		JP-A- 59073432	25-04-84
		US-A- 4514511	30-04-85
US-A-4625023	25-11-86	NONE	
US-A-4628085	09-12-86	NONE	
FR-A-2029540	23-10-70	NONE	
FR-A-1166597	13-11-58	NONE	
DE-A-4339648	24-05-95	AU-B- 1065095	13-06-95
		AU-B- 8143594	13-06-95
		WO-A- 9514664	01-06-95
		WO-A- 9514665	01-06-95

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No  
PCT/FR 96/00102

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C07D201/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C07D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,2 357 484 (E.L. MARTIN) 5 Septembre 1944 cité dans la demande voir exemples 1-4 ---	1-12
A,P	EP,A,0 659 741 (RHÔNE-POULENC CHIMIE) 28 Juin 1995 voir exemple 4 ---	1-12
A	EP,A,0 015 801 (RHÔNE-POULENC INDUSTRIES) 17 Septembre 1980 cité dans la demande voir revendication 32 ---	1-12
A	EP,A,0 097 539 (RHÔNE-POULENC SPÉCIALITÉS CHIMIQUES) 4 Janvier 1984 cité dans la demande voir revendication 32 ---	1-12
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 Juin 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20.06.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patendaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Frelon, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der e Internationale No

PCT/FR 96/00102

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,4 625 023 (F. MARES ET AL.) 25 Novembre 1986 voir revendication 1 ---	1-12
A	US,A,4 628 085 (F. MARES ET AL) 9 Décembre 1986 cité dans la demande voir abrégé ---	1-12
A	FR,A,2 029 540 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 23 Octobre 1970 voir revendications ---	1-12
A	FR,A,1 166 597 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 13 Novembre 1958 voir le document en entier ---	1-12
A,P	DE,A,43 39 648 (BASF A.G.) 24 Mai 1995 voir page 3, ligne 19-20 -----	1-12

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De le Internationale No

PCT/FR 96/00102

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-2357484	05-09-44	AUCUN	
EP-A-659741	28-06-95	FR-A- 2714379	30-06-95
		CA-A- 2138884	24-06-95
		CN-A- 1107841	06-09-95
		JP-A- 8034772	06-02-96
		US-A- 5493021	20-02-96
EP-A-15801	17-09-80	FR-A- 2449474	19-09-80
		CA-A- 1132963	05-10-82
		JP-C- 1458777	28-09-88
		JP-A- 55116623	08-09-80
		JP-B- 60049135	31-10-85
		US-A- 4315839	16-02-82
EP-A-97539	04-01-84	FR-A- 2527197	25-11-83
		CA-A- 1187861	28-05-85
		JP-C- 1606965	13-06-91
		JP-B- 2033650	30-07-90
		JP-A- 59073432	25-04-84
		US-A- 4514511	30-04-85
US-A-4625023	25-11-86	AUCUN	
US-A-4628085	09-12-86	AUCUN	
FR-A-2029540	23-10-70	AUCUN	
FR-A-1166597	13-11-58	AUCUN	
DE-A-4339648	24-05-95	AU-B- 1065095	13-06-95
		AU-B- 8143594	13-06-95
		WO-A- 9514664	01-06-95
		WO-A- 9514665	01-06-95